

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014214

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 010 146.9  
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 23 March 2005 (23.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 04 / 14214



EPO - DG 1

03.02.2005

(92)

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

10 2004 010 146.9

**Anmeldetag:**

27. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:**

Zimmer AG, 60388 Frankfurt/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Polyester und Copolyestern

**IPC:**

C 08 G 63/78

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 27. Januar 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Zimmer Aktiengesellschaft  
Borsigallee 1

60388 Frankfurt am Main

Fall Nr. 0228 DE

### Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Polyestern und Copolyestern

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Polyestern oder Copolyestern durch Veresterung von Dicarbonsäuren und Diolen oder durch Umesterung von Dicarbonsäureestern und Diolen in mehreren Reaktionsdruckstufen, Vorkondensation des Ver-/Umesterungsprodukts in mindestens einer Reaktionsdruckstufe und Polykondensation des Vorkondensationsprodukts in mindestens einer Reaktionsdruckstufe, indem der Druck in den Reaktionsdruckstufen für die Vorkondensation und Polykondensation im Bereich von 0.2 bis 500 mbar und die Temperatur im Bereich von 230 bis 330 °C eingestellt, die bei der Vorkondensation und Polykondensation gebildeten Brüden in einer Kondensationsstufe kondensiert und das dabei anfallende Diol gekühlt in die Kondensationsstufe rückgeführt sowie überschüssiges Diol ausgeleitet und dem Prozess zugeführt wird.

Die bei der Herstellung von Polyethylterephthalat (PET) aus Terephthalsäure (TPA) oder Dimethylterephthalat (DMT) und Äthandiol (EG) im Vakuum gebildeten Brüden enthalten neben dem Spaltdiol noch leichtsiedende Neben- und Abbauprodukte, wie Wasser, Methanol, Actaldehyd, die zusammen mit Leckluft einen vergleichsweise hohen Molanteil inerter nicht kondensierbarer Bestandteile im Brüdengemisch bewirken. Durch diese inerten Bestandteile wird die Intensität des Wärmeübergangs bei der Kondensation der Brüden eingeschränkt. Da die Strömung der Brüden in der Kondensationsanlage laminar ist, erfordert die Abkühlung der Brüden auf den Taupunkt des Diols eine vergleichsweise sehr viel längere Zeit als

die eigentliche Kondensation. Neben den leichtsiedenden Neben- und Abbauprodukten destillieren in begrenztem Umfang auch Monomere und Oligomere, die an kalten Wänden der Kondensationsanlage sublimieren oder sich im Kreislaufdiol lösen. Die gelösten Monomere und Oligomere neigen jedoch dazu, an unterkühlten oder turbulenten Strömungen unterliegenden Wand- und/oder Leitungsbereichen der Kondensationsanlage zu kristallisieren, so dass diese Bereiche die Kühlung des Diols behindern oder beim Einsatz von Spritzdüsen die Leitungen verstopfen. Darüberhinaus lagern sich in den Brüden mitgeführte aerosolartig feine Produkttröpfchen im Übergangsbereich der Brüdenzuleitung zur kalten, unbenetzten Kondensatorwand ab und verfestigen sich zu größeren Ablagerungen, die einen störungsfreien Betrieb der Kondensationsanlage bzw. eine stabile Polymerproduktion beeinträchtigen.

In der US-A-2793235 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyester beschrieben, bei dem die Brüden einem Sprühkondensator mit unbeheiztem konischen, vier Sprühdüsen aufweisenden Deckel zentral von oben aufgegeben und Kondensat zentral unten abgezogen wird. Die verbleibenden Brüdenreste werden seitlich abgezogen und einem Tröpfchenabscheider (Demister) mit benetzten Drahtgeweben und nachgeschaltetem Abscheider (Catch Pot) zugeführt, die an einem gemeinsamen EG-Kreislauf mit Abtauchbehälter, Umwälzpumpe und Kühler angeschlossen sind. Um ein Verstopfen des Kondensatorsystems mit Oligomeren zu vermeiden, wird ein esterfreies EG durch alkalische Esterverseifung erzeugt. In nachteiliger Weise entstehen bei diesem Verfahren Esterverluste; die entsprechende Entsorgung der Alkalisalze der TPA ist mit einem beachtlichen Aufwand verbunden. Durch die Zuschaltung von Tröpfchenabscheider mit nachgeschaltetem Abscheider entstehen erhebliche Druck- und Energieverluste. Am kalten Deckel des Sprühkondensators und an den darin angebrachten Düsen resultieren aus Oligomeren bestehende Produktablagerungen, die eine erhöhte Störanfälligkeit des Sprühkondensators verursachen. Gemäß einer zwischenzeitlich in der Fachwelt bekannten Weiterentwicklung ist der Deckel des Sprühkondensators beheizbar und der Deckel wird periodisch mechanisch gereinigt, während Tröpfchenabscheider und Abscheider durch einen zweiten Sprühkondensator ersetzt sind.

Bei dem in der DE-A-1503688 und der US-A-3468849 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von PET soll die Bildung von Rückständen im Kondensator dadurch vermieden werden, dass die Brüden seitlich in den beheizten Kopfbereich eines senkrechten, nach unten offenen Zylinder einströmen, der in ein unbeheiztes, mit einem ersten Kranz von Spritzdüsen ausgestattetes Fallrohr übergeht. Bis zum unteren Ende des beheizten Zylinders ist eine rotierende koaxiale Reinigungswindel geführt. Das untere Ende des Fallrohrs ist unter Bildung eines äußeren Ringraums von einem Zylinder mit Auslaufkonus umgeben. Die restlichen Brüden werden am Ende des Fallrohrs in den äußeren Ringraum umgelenkt und passieren dort einen zweiten Kranz von Spritzdüsen. Die verbleibenden Brüden werden vom oberen Ende des Ringraums an einen nachgeschalteten Verdichter weitergeleitet. Es ist von Nachteil, dass es bei einem solchen Sprühkondensator zur Sublimation von in den Brüden enthaltenen Oligomeren im Übergangsbereich vom beheizten Kopfbereich zum unbeheizten Fallrohr kommen kann. Bei horizontaler Ausrichtung der Spritzdüsen ist die Verweilzeit einzelner Tropfen des Kühleisprüh extrem kurz und das Sprühvolumen klein, so dass die Kühlwirkung eingeschränkt ist. In dem zwischen Fallrohr und dem das Fallrohr umgebenden Zylinder bestehenden äußeren Ringraum ist es technisch schwierig, einen lückenfreien Sprüh zu erzeugen, so dass sich eine optimale Abscheidung und ein von Oligomeren freier Brüdenrest nicht erzielen lassen.

Bekannt ist auch, den Brüdenstrom senkrecht von oben in einen liegenden mit Kreislaufdiol teilweise gefüllten Behälter mit randgängigem Kratzrührwerk einzuleiten, in dem die Brüden vorgereinigt bzw. in einen senkrechten mehrstufigen Fallfilmkondensator umgelenkt und im Gegenstrom zum Waschdiol gekühlt und kondensiert werden. Die restlichen Brüden werden am Kondensatorkopf abgeleitet und einer Vakuumpumpe zugeführt. Abgesehen davon, dass bei diesem Verfahren eine vergleichsweise große Menge an Kreislaufdiol erforderlich ist, bestehen partiell unbenetzte Wandbereiche im Kondensator sowie gesteigerte Strömungswiderstände des Kondensatorsystems, die betriebliche und energetische Nachteile beinhalten. Entscheidender Nachteil ist jedoch der mechanisch-technische Aufwand.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen hohen Abscheidegrad der in den bei dem eingangs beschriebenen Verfahren gebildeten Brüden enthaltenen

kondensierbaren Bestandteile in der Kondensationsstufe bei eingeschränkten Druck- und Energieverlusten sowie unter Verzicht auf mechanische Reinigungsapparate zu erreichen.

Gelöst ist diese Aufgabe dadurch, dass in die in den kopfseitigen Bereich eines bodenlosen Mischkondensators, der mit seinem fußseitigen Bereich unter Bildung eines nach oben verschlossenen Ringraums in den oberen, trichterförmig erweiterten Abschnitt eines barometrisch abgetauchten Fallrohrs eintaucht, eingeleiteten Brüden aus auf wenigstens zwei übereinanderliegenden Ebenen im kopfseitigen Bereich des Mischkondensators befindlichen randständigen Öffnungen von Sprühdüsen im Kreislauf geführtes, gekühltes Diol gesprüht wird, die Brüdenreste über den zwischen der Wand des Mischkondensators und der Wand des trichterförmig erweiterten Abschnitts des Fallrohrs bestehenden Ringraum ausgeleitet werden, die im Mischkondensator gebildeten, feinstückigen Polymeraggregate mit dem Diol in das Fallrohr gespült und aus der Kondensationsstufe entfernt werden.

Im Hinblick auf den angestrebten Effekt des versprühten Diols ist es von Vorteil, wenn nach einem weiteren Erfindungsmerkmal der nach SAUTER bestimmte mittlere Tropfendurchmesser  $d_s$  des versprühten Diols 0,5 bis 2,5 mm und die mittlere Tropfenflugdauer des versprühten Diols 0,05 bis 0,5 s betragen.

Die aus dem Mischkondensator geleiteten Brüdenreste werden im Anschluss auf einen höheren Druck verdichtet und anteilig weiter kondensiert.

Die feinstückigen Polymeraggregate werden als Siebrückstand abgetrennt und/oder zusammen mit dem überschüssigen Diol aus dem Abtauchbehälter des Fallrohrs ausgeleitet.

Eine besondere Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, dass die Innenwand des Mischkondensators vollständig mit einem Rieselfilm aus rückgeführtem Diol benetzt wird, um die Sublimation von Oligomeren und Monomeren an kalten Zonen des Mischkondensators zu vermeiden. Der Rieselfilm wird durch das versprühte Diol verstärkt bzw. stabilisiert und am unteren Rand des Mischkondensators in einen bis auf die Trichterwand des Fallrohrs reichenden senkrechten geschlossenen Fallfilm



überführt, so dass der Raum für die Wirkung des versprühten Diols bis zum trichterseitigen Ende des Fallfilms reicht.

Bei der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sind die in einer Ebene befindlichen Öffnungen der Sprühdüsen gegenüber denjenigen der benachbarten Ebene am Umfang des Mischkondensators versetzt angebracht. Durch diese Maßnahme ist der gesamte Querschnitt des Mischkondensators mit rückgeführtem Diol abgedeckt, so dass bei Ausfall einer Sprühdüse örtlich zwar ein gradueller Rückgang der Tropfenhäufigkeit jedoch keine Lücken entstehen. Durch die Überlagerung der Sprühbilder der Sprühdüsen werden neben einer optimalen Raumnutzung des Mischkondensators eine weitgehende Homogenität des Diolsprühs und ein effizienter Wärmetausch zwischen den heißen Brüden und dem kalten Diol erreicht. Infolge einer gesteigerten Tropfendichte des versprühten Diols im oberen Abschnitt des Mischkondensators wird eine beschleunigte Abkühlung der Brüden auf den Taupunkt des Diols erzielt.

Eine Optimierung der vorstehend beschriebenen Wirkungen wird erreicht, wenn nach weiteren Erfindungsmerkmalen die von den Sprühdüsen geformten Sprühbilder die Gestalt eines Vollkegels mit einem Streuwinkel im Bereich von 60 bis 140 ° aufweisen und im Rahmen der erfinderischen Ausgestaltung die von den in der oberen kopfseitigen Ebene befindlichen Sprühdüsen geformten Vollkegel einen Streuwinkel im Bereich von 60 bis 120 ° und die von den in der Ebene darunter befindlichen Sprühdüsen geformten Vollkegel einen Streuwinkel im Bereich von 100 bis 140 ° besitzen.

Die Achsen der Vollkegel schneiden die senkrechte Achse des Mischkondensators unter einem Winkel im Bereich von 5 bis 75 °, wobei die Achsen der von den in der oberen kopfseitigen Ebene befindlichen Sprühdüsen geformten Vollkegel die senkrechte Achse des Mischkondensators unter einem Winkel im Bereich von 5 bis 60° und die Achsen der von den in der Ebene darunter befindlichen Sprühdüsen geformten Vollkegel die senkrechte Achse des Mischkondensators unter einem Winkel von 50 bis 75 ° schneiden.

In der Regel sind die von den Sprühdüsen gebildeten Vollkegel kreisförmig. Alternativ können die in mindestens einer der kopfseitigen Ebenen angeordneten Sprühdüsen das Sprühbild eines rechteckigen Vollkegels besitzen.

Um die Menge des im Kreislauf geführten Diols zu reduzieren, wird im gekrümmten Bereich der Brüdenleitung zum Mischkondensator vor der Rohrmündung in den Mischkondensator nahezu senkrecht im Kreuz-Gleichstrom mit den fallenden Brüden frisches Diol mittels einer Flüssigkeitsdruckdüse, vorzugsweise einer Nebeldüse mit dem Zerstäubungsbild eines Hohlkegels, dessen Achse angenähert coaxial zur senkrechten Achse des Mischkondensators ausgerichtet ist, mit einem Streuwinkel im Bereich von 15 bis 45 ° zerstäubt. Auf diese Weise wird der überwiegende Teil der Brüden einer zusätzlich beschleunigten Kühlung durch Verdampfen feinsten Tröpfchen unterworfen. Ferner wird eine deutliche Abnahme des Bedarfs an Diol erzielt.

Bei dem Mischkondensator sind erfindungsgemäß in den Ebenen, in denen rückgeführtes Diol versprüht wird, wenigstens je drei Öffnungen von Sprühdüsen vorgesehen, wobei die Öffnungen der Sprühdüsen einer Ebene gegenüber denjenigen der zweiten Ebene in der Draufsicht jeweils um den halben Zentriwinkel zwischen zwei benachbarten Sprühdüsen einer Ebene versetzt angeordnet sind.

Eine besondere Ausgestaltung der Vorrichtung besteht darin, dass der Deckel des Mischkondensators und das in der Eintrittsöffnung des Deckels angeordnete Brüdenrohr beheizbar sind.

Nach einem besonderen Erfindungsmerkmal sind die Sprühdüsen der oberen kopfseitigen Ebene im Deckel, vorzugsweise wärmeisoliert, positioniert.

Zweckmäßigerweise sind die Sprühdüsen und die Flüssigkeitsdruckdüse über eine Lanze oder ein Ventil gehaltert.

Um Ablagerungen von erstarrendem Polymer an den Austrittsöffnungen der Sprühdüsen unterhalb der Brüdenmündung in den Mischkondensator zu vermeiden, ragt das Ende des in dem Deckels des Mischkondensators angeordneten



Brüdenrohrs über die Innenwand des Deckels hinaus und weist eine scharfe Abtropfkante auf, von der aus im Brüdenrohr gebildete Polymersträhnen direkt in den Sprühraum des Mischkondensators geleitet, dort zu begrenzt großen Aggregaten verfestigt und mit dem Diol über das Fallrohr ausgespült, im Abtauchbehälter des Fallrohrs aufgefangen und von dort separat ausgeschleust oder zusammen mit überschüssigem Diol entfernt werden. Alternativ ist auf der Innenwand des Deckels ein außerhalb des Brüdenrohrs konzentrisch umlaufender Ring als Abtropfkante angebracht.

Für das Entfernen der Brüdenreste aus dem Mischkondensator ist es von Vorteil, den fußseitigen Rand des Mischkondensators diametral gegenüber dem Restbrüdenabfluß aus dem zwischen der Wand des Mischkondensators und der Wand der trichterförmigen Erweiterung des barometrisch abgetauchten Fallrohrs bestehenden Ringraum mit einer Ausnehmung zu versehen. Alternativ ist dort der fußseitige Rand mit ganzen oder abschnittsweisen Sägezahnprofilen versehen.

Nach einem zusätzlichen Erfindungsmerkmal ist auf der Innenseite des Mischkondensators im oberen zylindrischen Randbereich eine umlaufende Ringdüse angebracht.

Die Erfindung ist in der Zeichnung beispielhaft dargestellt und wird nachstehend näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen Längsschnitt durch einen Mischkondensator mit nachgeschaltetem barometrisch abgetauchten Fallrohr,

Fig. 2 eine schematische Draufsicht auf den Mischkondensator mit eingezeichneten Sprühdüsen,

Fig. 3 ein schematisches Verfahrensfließbild.

Die über die Rohrleitung (1) zugeführten, eine Temperatur von ca. 280 °C aufweisenden, in geringer Menge Oligomere und Polymere enthaltenden Brüden werden bei einem Vakuum von 1 mbar über den Rohrleitungskrümmen (2), der in die in dem beheizbaren Deckel (3) des Mischkondensators (4) befindliche Brüdenmündung übergeht, in den Sprühraum (5) des Mischkondensators (4)

eingeleitet. Der Mischkondensator (4) taucht mit seinem fußseitigen Bereich (6) unter Bildung eines nach oben geschlossenen Ringraums (7) mit einer ebenen Abdeckung (8) in einen aus einem zylinderförmigen Abschnitt (9) und einem nach unten sich anschließenden kegelstumpfförmigen Abschnitt (10) bestehenden, mit einem barometrisch abgetauchten Fallrohr (11) verbundenen Trichter (12) ein. Über die im Deckel (3) und im oberen Bereich des Mischkondensators (4) angebrachten Öffnungen (13,14) von in Hüllrohren (15,16) befindlichen Sprühdüsen (17,18) mit dem Sprühbild von Vollkegeln mit einem Streuwinkel von  $85^\circ$  bzw.  $120^\circ$ , deren Achsen (19,20) die Achse (21) des Mischkondensators (4) unter einem Winkel von  $25^\circ$  bzw.  $65^\circ$  schneiden, wird gekühltes rückgeführtes Diol in die Brüden versprüht. Durch die in dem Rohrleitungskrümmers (2) am Ende eines Hüllrohrs (22) gelegene Öffnung (23) einer Nebeldüse (24) mit dem Zerstäubungsbild eines mit seiner Achse (25) näherungsweise koaxial mit der Achse (21) des Mischkondensators (4) ausgerichteten Hohlkegels mit einem Streuwinkel von  $35^\circ$  wird frisches Diol im Kreuz-Gleichstrom mit den Brüden zerstäubt. Die nach der Kondensation übrigbleibenden Brüdenreste werden über den zwischen dem fußseitigen Abschnitt (6) des Mischkondensators (4) und dem zylinderförmigen Abschnitt (9) des Trichters (12) bestehenden Ringraum (7) abgesaugt und über die Rohrleitung (26) ausgeleitet. Das an der Innenwand des Rohrleitungskrümmers (2) sich abscheidende schmelzflüssige Polymer fließt zu dem als Abtropfkante (27) ausgebildeten, überstehenden Ende der Rohrmündung und tropft strähnenartig in den Sprühraum (5) des Mischkondensators (4) ab. Die in dem Mischkondensator (4) verfestigten, feinstückigen Polymeraggregate werden zusammen mit dem Diol über den kegelstumpfförmigen Abschnitt (10) des Trichters (12) in das barometrisch abgetauchte Fallrohr (11) geleitet und mit einem in dem Abtauchbehälter (28) des Fallrohrs (11) angeordneten Sieb (29) aufgefangen. Im der Rohrleitung (26) diametral gegenüberliegenden Randbereich ist die Wand des Mischkondensators (5) mit einer Durchbrechung (30) versehen, womit ein unkontrollierter direkter Abzug von mit Diol beladenen Brüdenresten vermieden wird.

Die Höhe der Diolsäule im Fallrohr (11) hängt von dem in dem Mischkondensator (4) herrschenden Druck  $p$  ab. Bei einem äußeren Luftdruck  $p_0$  im Abtauchbehälter (28) erreicht die Diolsäule der Dichte  $\rho$  im Fallrohr (11) eine Differenzhöhe  $H = [p_0 - p]/\rho g$ . Über die Kreislaufleitung (31) wird Diol mit der Pumpe (32) über den Kühler (33) aus

dem Abtauchbehälter (28) zu den Öffnungen (13,14) der Sprühdüsen (17,18) gefördert. Durch das Fallrohr (11) gelangt kondensiertes Diol und aus der Nebeldüse (24) zugemischtes Frischdiol zurück in den Abtauchbehälter (28). Überschüssiges Diol wird über die Leitung (34) abgeleitet. Frisches Diol wird alternativ über die Leitung (35) dem Abtauchbehälter (28) zugeführt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyestern oder Copolyestern durch Veresterung von Dicarbonsäuren und Diolen oder durch Umesterung von Dicarbonsäureestern und Diolen in mehreren Reaktionsstufen, Vorkondensation des Ver-/Umesterungsprodukts in mindestens einer Reaktionsstufe und Polykondensation des Vorkondensationsprodukts in mindestens einer Reaktionsstufe, indem der Druck in der Vorkondensations- und in der Polykondensationsstufe im Bereich von 0.2 bis 500 mbar und die Temperatur 230 bis 330 °C eingestellt, die bei der Vorkondensation und Polykondensation gebildeten Brüden in einer Kondensationsstufe kondensiert und das dabei anfallende Diol gekühlt in die Kondensationsstufe rückgeführt sowie überschüssiges Diol ausgeleitet und dem Prozess zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass in die in den kopfseitigen Bereich eines bodenlosen Mischkondensators (4), der mit seinem fußseitigen Bereich (6) unter Bildung eines nach oben verschlossenen Ringraums (7) in den oberen, trichterförmig erweiterten Abschnitt (9,10) eines barometrisch abgetauchten Fallrohrs (11) eintaucht, eingeleiteten Brüden aus auf wenigstens zwei übereinanderliegenden Ebenen im kopfseitigen Bereich befindlichen randständigen Öffnungen (13,14) von Sprühdüsen (17,18) im Kreislauf geführtes, gekühltes Diol gesprüht wird, die Brüdenreste über den zwischen der Wand des Mischkondensators und der Wand des trichterförmig erweiterten Abschnitts des Fallrohrs bestehenden Ringraum ausgeleitet werden, die im Mischkondensator gebildeten, feinstückigen Polymeraggregate mit dem Diol in das Fallrohr gespült und aus der Kondensationsstufe entfernt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der nach SAUTER bestimmte mittlere Tropfendurchmesser  $d_s$  des versprühten Diols im Bereich von 0.5 bis 2.5 mm liegt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mittlere Tropfenflugdauer des versprühten Diols 0.05 bis 0.5 s beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die aus dem Mischkondensator (4) ausgeleiteten Brüdenreste auf einen höheren Druck verdichtet und anteilig weiter kondensiert werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die feinstückigen Polymeraggregate im Abtauchbehälter (28) des Fallrohrs (11) durch Sieben abgetrennt und/oder zusammen mit dem überschüssigen Diol aus dem Abtauchbehälter (28) ausgeleitet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Innenwand des Mischkondensators (4) vollständig mit einem Rieselfilm aus rückgeführtem Diol zur Bildung eines geschlossenen Films benetzt wird.
7. Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyestern oder Copolyestern durch Veresterung von Dicarbonsäuren und Diolen oder durch Umesterung von Dicarbonsäureestern und Diolen in mehreren Reaktionsstufen, Vorkondensation des Ver-/Umesterungsprodukts in mindestens einer Reaktionsstufe und Polykondensation des Vorkondensationsprodukts in mindestens einer Reaktionsstufe, indem der Druck in der Vorkondensations- und in der Polykondensationsstufe im Bereich von 0.2 bis 500 mbar und die Temperatur im Bereich von 230 bis 330 °C eingestellt, die bei der Vorkondensation und Polykondensation gebildeten Brüden in einer Kondensationsstufe kondensiert und das dabei anfallende Diol gekühlt in die Kondensationsstufe rückgeführt sowie überschüssiges Diol ausgeleitet und dem Prozess zugeführt wird, wobei in die in den kopfseitigen Bereich eines bodenlosen Mischkondensators (4), der mit seinem fußseitigen Bereich (6) unter Bildung eines nach oben verschlossenen Ringraums (7) in den oberen, trichterförmig erweiterten Abschnitt (12) eines barometrisch abgetauchten Fallrohrs (11) eintaucht, eingeleiteten Brüden aus auf wenigstens zwei übereinanderliegenden Ebenen im kopfseitigen Bereich befindlichen randständigen Öffnungen (13,14) von Sprühdüsen (17,18) im Kreislauf geführtes gekühltes Diol versprüht wird, die Brüdenreste über den zwischen der Wand des Mischkondensators und der Wand (9) des trichterförmig erweiterten Abschnitts des Fallrohrs bestehenden Ringraum ausgeleitet werden, die im Mischkondensator gebildeten, feinstückigen Polymeraggregate mit dem Diol in das Fallrohr gespült und aus der Kondensationsstufe entfernt werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in einer Ebene befindlichen Öffnungen (13) der Sprühdüsen (17) gegenüber den Öffnungen (14) der Sprühdüsen (18) der



benachbarten Ebene am Umfang des Mischkondensators (4) versetzt angebracht sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die von den Sprühdüsen geformten Sprühbilder die Gestalt eines Vollkegels mit einem Streuwinkel von 60 bis 140 ° besitzen.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die von den in der oberen kopfseitigen Ebene befindlichen Sprühdüsen (13) gebildeten Vollkegel einen Streuwinkel im Bereich von 60 bis 120 ° und die von den in der Ebene darunter befindlichen Sprühdüsen (14) gebildeten Vollkegel einen Streuwinkel im Bereich von 100 bis 140 ° besitzen.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Achsen (19,20) der von den Sprühdüsen (13,14) gebildeten Vollkegel die senkrechte Achse (21) des Mischkondensators (4) unter einem Winkel im Bereich von 5 bis 75 ° schneiden.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Achsen (19) der von den in der oberen kopfseitigen Ebene befindlichen Sprühdüsen (13) gebildeten Vollkegel die senkrechte Achse (21) des Mischkondensators (4) unter einem Winkel im Bereich von 5 bis 60 ° und die Achsen (20) der von den in der Ebene darunter befindlichen Sprühdüsen (18) gebildeten Vollkegel die senkrechte Achse des Mischkondensators unter einem Winkel im Bereich von 50 bis 75 ° schneiden.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sprühdüsen (17,18) das Sprühbild eines kreisförmigen Vollkegels besitzen.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in einer der kopfseitigen Ebenen angeordneten Sprühdüsen (17) die Sprühbild eines rechteckigen Vollkegels besitzen.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass im gekrümmten Bereich der Brüdenleitung (2) zum Mischkondensator (4) vor der Rohrmündung eine Flüssigkeitsdruckdüse (24), vorzugsweise eine Nebeldüse, zum Zerstäuben von frischem Diol in die eingeleiteten Brüden mit dem Zerstäubungsbild eines kreisförmigen Hohlkegels mit einem Streuwinkel im Bereich von 15 bis 45 ° angebracht ist.
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Achse des Zerstäubungsbilds des Hohlkegels annähernd coaxial zur Achse des Mischkondensators ausgerichtet ist.
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass in den Ebenen, in denen rückgeführtes Diol versprüht wird, wenigstens je drei Öffnungen (13,14) von Sprühdüsen (17,18) vorgesehen und die in einer Ebene befindlichen Öffnungen von Sprühdüsen gegenüber denjenigen der zweiten Ebene in der Draufsicht jeweils um den halben Zentriwinkel zwischen zwei benachbarten Sprühdüsen einer Ebene versetzt angeordnet sind.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Deckel (3) des Mischkondensators (4) und das in der Eintrittsöffnung des Deckels angeordnete Brüdenrohr (2) beheizbar sind.
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 und 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in der obersten kopfseitigen Ebene befindlichen Sprühdüsen (17) im Deckel (3) des Mischkondensators (4), vorzugsweise wärmeisoliert, positioniert sind.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sprühdüsen (17,18) bzw. die Flüssigkeitsdruckdüse (24) über eine Lanze und/oder ein Ventil gehalten sind.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 und 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ende des in dem Deckel (3) des Mischkondensators (4) angeordneten

Brüdenrohrs (2) über die Innenwand des Deckels hinausragt und eine scharfe Abtropfkante (27) aufweist.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Innenwand des Deckels (3) des Mischkondensators (4) einen außerhalb des Brüdenrohrs (2) konzentrisch umlaufenden Ring als Abtropfkante aufweist.
22. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass diametral gegenüber der Ableitung (26) für die Brüdenreste aus dem Ringraum (7) der fußseitige Rand des Mischkondensators (4) eine Ausnehmung (30) besitzt.
23. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass der fußseitige Rand des Mischkondensators (4) ganz oder abschnittsweise mit Sägezahnprofilen versehen ist.
24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf der Innenseite des Mischkondensators (4) im oberen zylindrischen Randbereich eine umlaufende Ringdüse angeordnet ist.
25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem Abtauchbehälter (28) des Fallrohrs (11) eine Auffangvorrichtung (29), vorzugsweise ein Siebkorb, für die mit dem Diol ausgespülten feinstückigen Polymeraggregate angeordnet ist.

## Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zur Herstellung von Polyestern durch Veresterung oder durch Umesterung, Vorkondensation des Ver-/Umesterungsprodukts und Polykondensation des Vorkondensationsprodukts bei einem Druck von 0.2 bis 500 mbar und einer Temperatur von 230 bis 330 °C werden die bei der Vorkondensation und der Polykondensation gebildeten Brüden kondensiert und das anfallende gekühlte Diol in die Kondensationsstufe zurückgeführt. Zur Verbesserung des Abscheidegrads werden die Brüden in einen bodenlosen Mischkondensator, der unter Bildung eines Ringraums mit seinem Fuß in den oberen trichterförmigen Abschnitt eines barometrisch abgetauchten Fallrohrs eintaucht, geleitet, gekühltes Diol im oberen Abschnitt des Mischkondensators in die Brüden gesprüht, die Brüdenreste über den Ringraum ausgeleitet und die gebildeten Polymeraggregate entfernt.

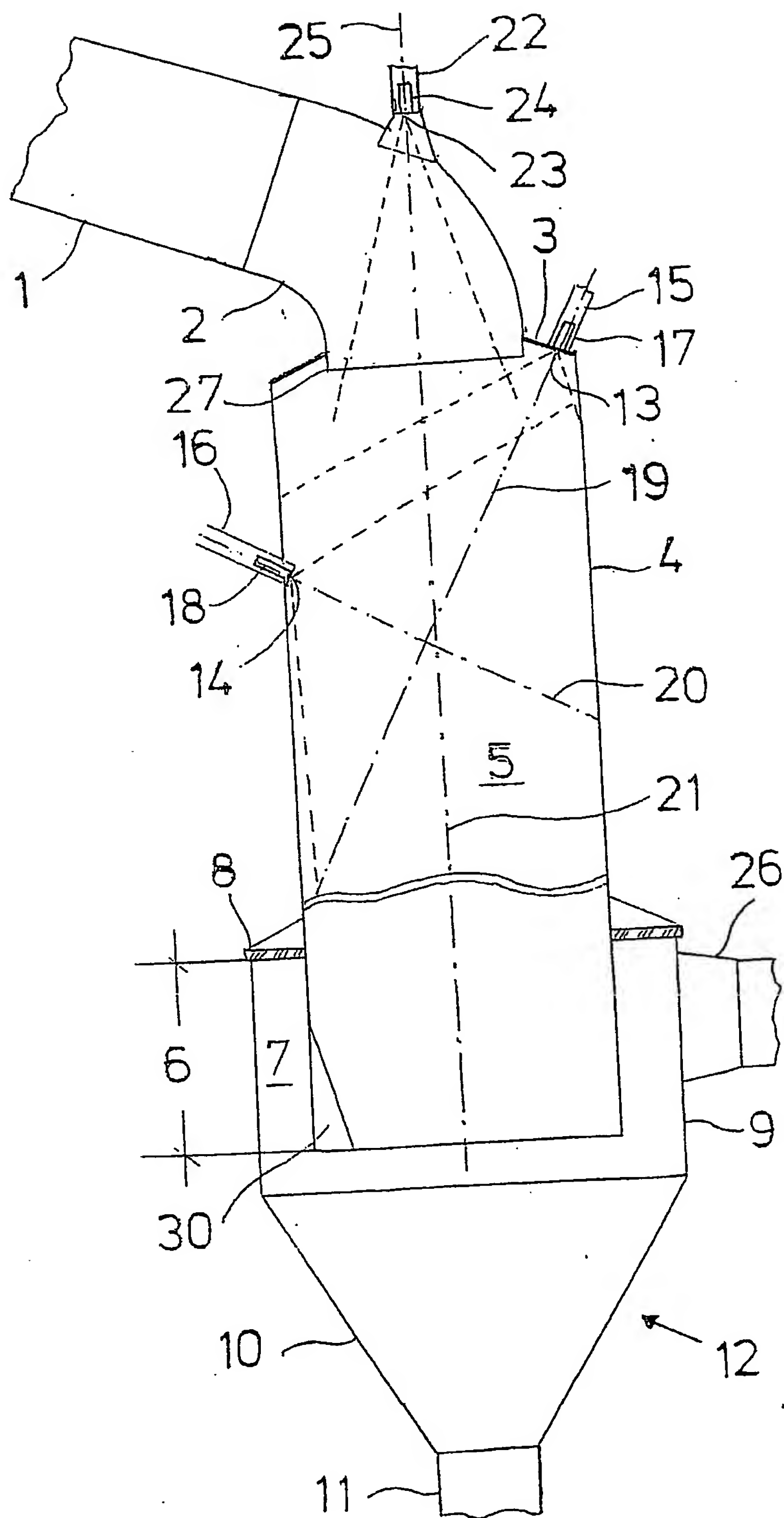


FIG. 1



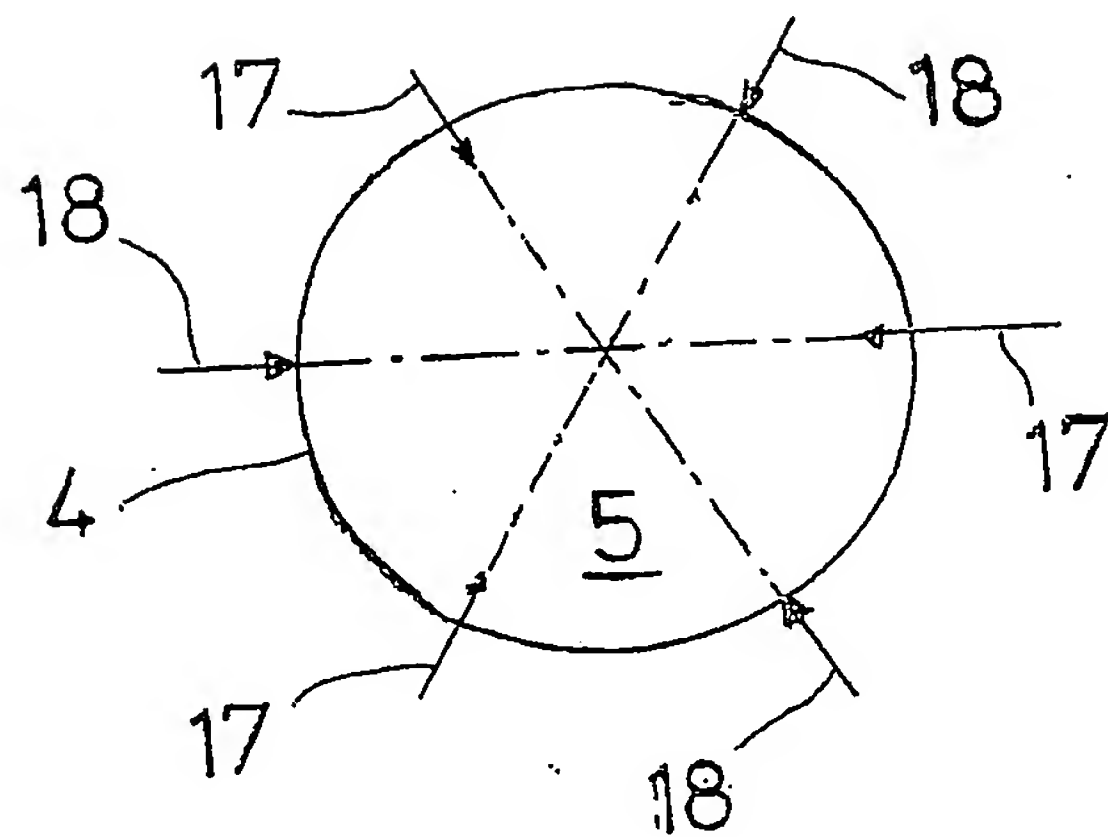


FIG. 2

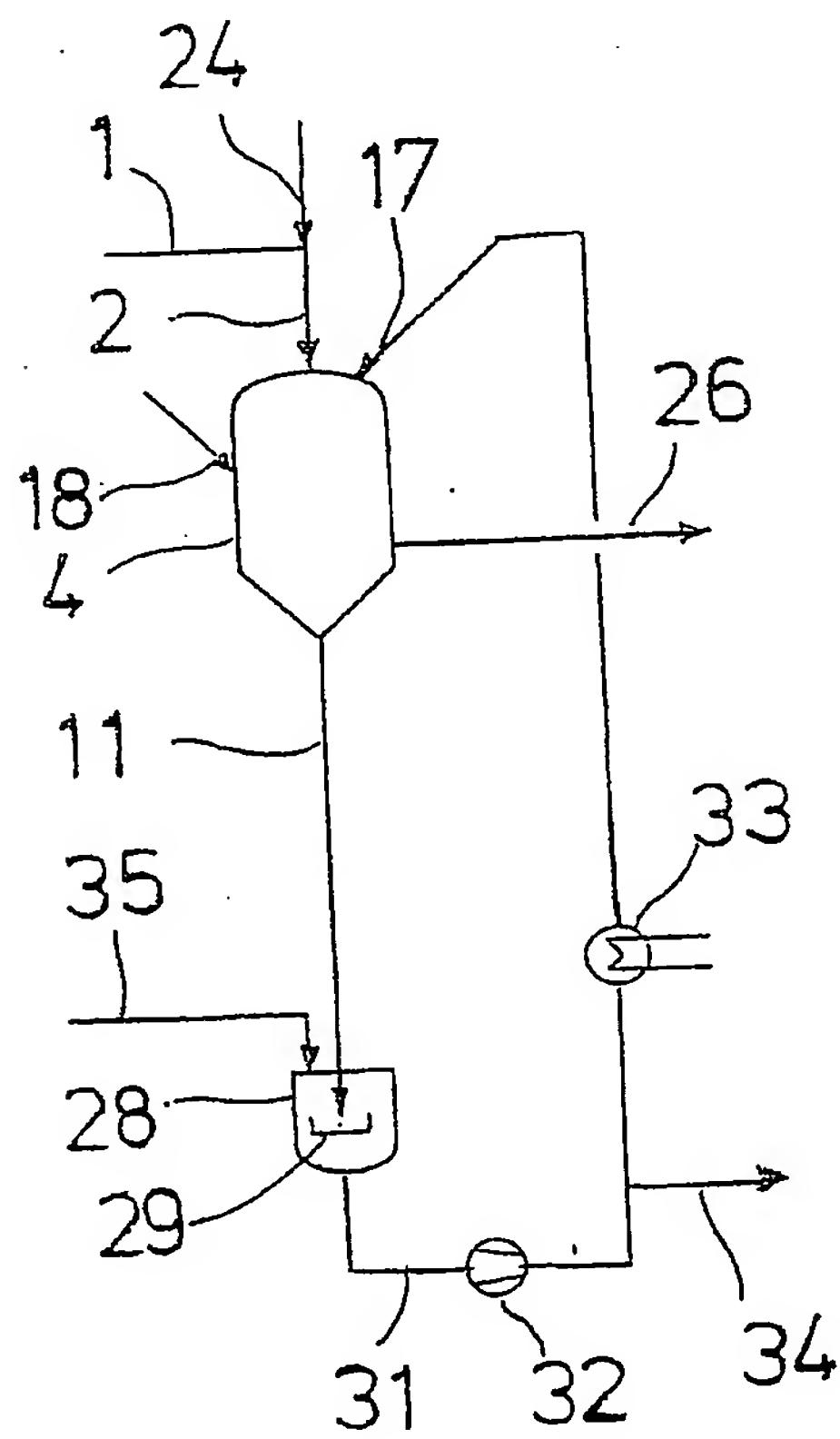


FIG. 3

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

MEYER-DULHEUER, Karl-Hermann  
Metzlerstrasse 27  
60594 Frankfurt am Main  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 15 April 2005 (15.04.2005)	
Applicant's or agent's file reference Z 4 P 60 WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP04/014214	International filing date (day/month/year) 14 December 2004 (14.12.2004)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 27 February 2004 (27.02.2004)
Applicant ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 February 2004 (27.02.2004)	10 2004 010 146.9	DE	23 March 2005 (23.03.2005)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Authorized officer

Brasier Jerome

Facsimile No. +41 22 338 89 75

Telephone No. +41 22 338 8394